

**CATALYSTS FOR THE MANUFACTURE OF PHTHALIC ANHYDRIDE****Patent number:** DE2106796**Publication date:** 1972-08-24**Inventor:****Applicant:****Classification:**

**- international:** *B01J23/22; B01J37/00; B01J37/02; C07C51/265;  
B01J23/16; B01J37/00; C07C51/16; (IPC1-7):  
B01J11/32*

**- european:** B01J23/22; B01J37/00B2; B01J37/02C6B; C07C51/265

**Application number:** DE19712106796 19710212**Priority number(s):** DE19712106796 19710212**Also published as:**

US3799886 (A1)

NL7201246 (A)

GB1385496 (A)

FR2125390 (A1)

CH565587 (A5)

more &gt;&gt;

**Report a data error here**

Abstract not available for DE2106796

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
11 DE 21 06 796 C3

51 Int. Cl. 3:  
B01J 23/22  
C 07 D 307/89

21 Aktenzeichen: P 21 06 796.9-41  
22 Anmeldetag: 12. 2. 71  
23 Offenlegungstag: 24. 8. 72  
24 Bekanntmachungstag: 7. 7. 77  
25 Veröffentlichungstag: 24. 8. 81  
Ausgabetag der Schrift: 1. 6. 83  
Patentschrift weicht von Auslegeschrift ab

73 Patentinhaber:  
Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

72 Erfinder:  
Felice, Klaus, Dr., 8405 Donaustauf, DE; Sedlmeier, Josef,  
Dr., 8000 München, DE; Gierer, Walter, 8400 Regensburg,  
DE; Frey, Werner, Dr.; Wiedemann, Otto, Dr., 8000  
München, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE-PS 14 43 452  
DE-OS 15 42 023  
DE-OS 14 42 590  
FR 15 39 361  
GB 12 03 321  
BE 7 23 887  
BE 7 21 850  
BE 7 20 566

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl.,  
Bd. 41, S. 230;

54 Verfahren zur Herstellung Festbettkatalysatoren mit einem Überzug aus Vanadiumpentoxid und Titandioxid.

DE 21 06 796 C3

DE 21 06 796 C3

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Festbettkatalysatoren mit einem Überzug aus Vanadiumpentoxid und Titandioxid durch Beschichtung von Trägerkörpern mit einer Suspension dieser Oxide, dadurch gekennzeichnet, daß als Titandioxidkomponente eine Mischung von Anatas (BET-Oberfläche 7–11 m<sup>2</sup>/g) und Titandioxid-Hydrat (BET-Oberfläche > 100 m<sup>2</sup>/g) eingesetzt wird, wobei die Auswahl bezüglich der BET-Oberfläche so vorgenommen wird, daß der Überzug aus Vanadiumpentoxid und aus Titandioxidkomponente nach 5stündigem Tempern bei 400°C eine BET-Oberfläche von 15 bis 100 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 25–50 m<sup>2</sup>/g, aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Anatas (BET-Oberfläche 7–11 m<sup>2</sup>/g) und Titandioxid-Hydrat (> 100 m<sup>2</sup>/g) auf Gramm Titandioxid bezogen im Verhältnis 1 bis 4 zu 1 eingesetzt werden.

3. Verwendung der nach Anspruch 1 und 2 hergestellten Katalysatoren für die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid.

Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, die aus mit Vanadiumpentoxid nach Titandioxid überzogenen Trägerkörpern bestehen, sind schon lange bekannt. Die Herstellung kann nach der NL-PS 64 720 z. B. so erfolgen, daß eine wäßrige Lösung oder Suspension von Titanylsulfat mit einer gesättigten Lösung von Ammoniummetavanadat heiß gefällt und der Niederschlag in einer Dragiertrommel auf den Trägerkörper aufgebracht wird. Bei der nachfolgenden Calciniierung geht der Niederschlag in eine Mischung von Vanadiumpentoxid und Titandioxid (Anatas) über. Die so hergestellten Katalysatoren sind bereits bei Salzbad-Temperaturen von 300–340° wirksam; sie haben jedoch anfänglich eine hohe Totaloxidation zur Folge.

Eine andere Methode zur Herstellung solcher Katalysatoren ist in den US-Patentschriften 20 35 606 und 26 25 554 angegeben. Hier wird z. B. eine Suspension von Vanadiumpentoxid und Titandioxid auf die erhitzten Trägerkörper aufgesprüht. Dabei entstehen unter Verwendung von handelsüblichem Anatas Katalysatoren, die bei Salzbadtemperaturen von 400° und mehr etwa 2 Wochen benötigen, bis sie ein ausreichend reines Phthalsäureanhydrid liefern. Aus der DE-OS 14 42 590 sind ebenfalls Katalysatoren aus Vanadiumpentoxid und Titandioxid bekannt. Auch hier werden Wochen benötigt, um die volle Ausbeute zu erzielen.

Weiterhin wird in der BE-PS 7 21 850 ausgeführt, den mit Anatas hergestellten Katalysatoren Verbindungen von Aluminium, Lithium oder Zirkon zuzusetzen. Diese Zusätze haben sich aber nicht bewährt, da sie keine Verbesserung der Produktqualität bewirken. In der DE-OS 19 35 008 wird ein Verfahren zur Reinigung solchermaßen erhaltenen Rohprodukts beschrieben. Dabei wird das unreine Anhydrid nochmals bei erhöhter Temperatur zusammen mit Luft über einen Vanadiumpentoxid-Titandioxid-Katalysator geleitet.

Aus der BE-PS 7 20 560 ist eine Katalysatorherstellungsmethode für Wirbelschichtkatalysatoren bekannt. Derartige Katalysatoren bringen jedoch niedrige Ausbeuten.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Festbettkatalysatoren mit einem Überzug aus Vanadiumpentoxid und Titandioxid durch Beschichtung von Trägerkörpern mit einer Suspension dieser Oxide, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Titandioxidkomponente eine Mischung von Anatas (BET-Oberfläche 7–11 m<sup>2</sup>/g) und Titandioxid-Hydrat (BET-Oberfläche > 100 m<sup>2</sup>/g) eingesetzt wird, wobei die Auswahl bezüglich der BET-Oberfläche so vorgenommen wird, daß der Überzug aus Vanadiumpentoxid und aus Titandioxidkomponente nach 5stündigem Tempern bei 400°C eine BET-Oberfläche von 15–100 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 25–50 m<sup>2</sup>/g, aufweist.

Nach den Angaben der FR-PS 15 39 361 sollte man, bei Verwendung von Katalysatoren aus Titandioxid und Vanadiumpentoxid mit großer Oberfläche ohne Zusatz des moderierend wirkenden Kaliumpyrosulfats, wie sie erfindungsgemäß verwendet werden, anstatt einer Oxidation zu Phthalsäurehydrid, eine vollständige Oxidation der organischen Ausgangsprodukte zu Kohlenstoffoxiden und Wasser erwarten. Im Gegensatz dazu wurde festgestellt, daß mit den hier beanspruchten Träger-Katalysatoren ausgezeichnete Ausbeuten und eine Reihe zusätzlicher Vorteile erreicht werden.

So ist die Qualität des abgeschiedenen Phthalsäureanhydrids schon beim Anfahren der Anlage von Anfang an gut. Weiterhin liegt die für das Einsetzen der exothermen Reaktion charakteristische Anspringtemperatur um 20–50° tiefer als bei Verwendung von üblichem Anatas. Zudem können bei länger dauernden Reparaturen dadurch die etwas abgekühlten Reaktionsöfen leichter wieder angefahren werden. Ebenfalls günstiger ist das Verhalten bei unterschiedlicher Belastung der Reaktoren, die z. B. durch Betriebsstörungen erforderlich werden kann, da dabei keine wesentlichen Ausbeuteminderungen auftreten. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß auch die Empfindlichkeit gegen eine Katalysatorvergiftung durch Verminderung mit Rost geringer ist.

Es hat sich gezeigt, daß diese Vorteile nur erreicht werden können, wenn ein Katalysator eingesetzt wird, dessen Überzug eine BET-Oberfläche nach 5stündigem Tempern bei 400°C von 15–100 m<sup>2</sup>/g aufweist. Die Eignung des Katalysators wird an einer Probe, die wie beschrieben getempert wird, festgestellt. Der Katalysator braucht dieser Behandlung nicht unterworfen zu werden, da durch die Reaktionsbedingungen eine Temperung sowieso vorgenommen wird.

Die BET-Oberfläche des Katalysatorüberzugs wird im wesentlichen von dem verwendeten Titandioxid bestimmt. Deshalb ist die Wahl des eingesetzten Titandioxids von entscheidender Bedeutung.

Der handelsübliche Anatas wird großtechnisch als Pigment mit einer BET-Oberfläche von 7–11 m<sup>2</sup>/g und einer Teilchengröße von 0,1–0,14 µm durch Glühen von frisch gefälltem, wasserhaltigem Titandioxid, auch Titandioxid-Hydrat genannt, bei 800°C hergestellt. Das TiO<sub>2</sub>-Hydrat hat eine sehr große Oberfläche, die auch nach dem Tempern bei 400° noch über 100 m<sup>2</sup>/g liegt. Sowohl handelsüblicher Anatas wie auch Titandioxid-Hydrat sind für sich allein als Katalysatorkomponente für die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren nicht geeignet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Trägerkatalysatoren, deren Überzug eine Mischung aus Anatas (BET-Oberfläche 7–11 m<sup>2</sup>/g) und Titandioxid-Hydrat (BET-Oberfläche > 100 m<sup>2</sup>/g) enthält, dann geeignet sind, wenn die BET-Oberfläche des Überzugs zwischen 15–100 m<sup>2</sup>/g liegt. Die Überzüge haben dabei

hauptsächlich Porenradien (mit dem Quecksilberporosimeter gemessen) zwischen 500 und 2500 Å, insbesondere zwischen 100 und 1300 Å. Anatas und Titandioxid-Hydrat sind bevorzugt im Verhältnis, bezogen auf Gramm Titandioxid, von 1 bis 4 zu 1 enthalten. Das Titandioxid-Hydrat kann ganz oder teilweise auch in Form von Mischfällungen mit Vanadiumpentoxid zugesetzt werden. Sowohl Anatas wie auch Titandioxid-Hydrat sind in hoher Reinheit und gleichbleibender Qualität großtechnisch leicht zugänglich. Dies ist für die Güte der Katalysatorüberzüge von großer Bedeutung.

Das Atomverhältnis Titan zu Vanadium und die Dicke des Überzugs können nach dem bekannten Stand der Technik gewählt werden. In der genannten NL-PS 64 720 sind z. B. Katalysatoren mit einem Verhältnis von 1,1 bis 5 zu 1 und einer Überzugsmenge von 30 bis 80 g pro Liter Trägerkörper beschrieben. Vanadiumpentoxid kann als solches oder in Form von Verbindungen eingesetzt werden, die wie z. B. Ammoniummetavanadat bei höherer Temperatur in Vanadiumpentoxid übergehen. Die spezielle Oberfläche von Vanadiumpentoxid, das bei 400° getempert wurde, ist so gering, daß die Form des Zusatzes keine Rolle spielt.

Vanadiumpentoxid kann auch in Form von Mischfällungen mit Titandioxid eingesetzt werden. Mischfällungen nach dem Verfahren der genannten NL-PS oder abgewandelten Fällungsverfahren gehen bei sorgfältigem Auswaschen der Niederschläge Produkte, deren Oberfläche erheblich mehr als 100 m<sup>2</sup>/g beträgt. Eine Reduzierung auf die zur Herstellung guter Katalysatoren erforderliche Größe kann durch geeignete Temperaturbehandlung und Mahlung erfolgen. Zur gemeinsamen Fällung kann man von handelsüblichem Titanylulfat ausgehen oder von schwefelsauren Lösungen, die z. B. aus hoch gereinigtem Titandioxid-Hydrat für die Gewinnung von Rutilkeimen großtechnisch hergestellt werden. Die Fällung wird im sauren Bereich bevorzugt bei einem pH-Wert von 2–4 vorgenommen.

Brauchbare Trägerkörper sind nach dem Stand der Technik, Kugeln, Zylinder und ähnliche Körper etwa von Erbsengröße aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Korund, Steingut, Porzellan, Bimsstein oder anderen Silikaten, wie z. B. Magnesiumsilikat. Die Oberfläche der Trägerkörper soll in Übereinstimmung mit Literaturangaben möglichst gering sein. Es wurde festgestellt, daß für die in den meisten Reaktionsöfen verwendeten Rohre mit einem Innendurchmesser von 25 mm Kugeln mit 8 mm besonders gut geeignet sind, weil sie eine hohe Raumausnutzung bei geringem Druckabfall ergeben und die Tendenz zur Bildung von Packungsfehlern beim Einfüllen minimal ist. Für diese Trägerkörper hat sich eine Überzugsmenge von 30 bis 50 g pro Liter und ein Titan zu Vanadium-Verhältnis von 4 bis 5 zu 1 als besonders günstig erwiesen.

Trägerkatalysatoren mit sehr gut haftenden Titandioxid-Vanadiumpentoxidüberzügen, was insbesondere für den Transport und für das Einfüllen der Katalysatoren in die Reaktionsrohre von Bedeutung ist, erhält man, wenn man der Beschichtungssuspension, wie an sich bereits bekannt, ein organisches Bindemittel zusetzt. Dabei treten die in Chem. Ing. Techn. 41, 968 für solche Zusätze beschriebenen Nachteile, die Verminderung der Ausbeute, nicht auf.

Besonders geeignete organische Bindemittel sind die im Handel erhältlichen, hochfüllstoffverträglichen Copolymerdispersionen auf Basis Styrol-Acrylat, Vinylacetat-Vinylaurat, Vinylacetat-Äthylen oder Vinylacetat-Maleinat. Zusätze in einer Menge von 10 bis 25 Gew.-%

Kunstharz bezogen auf die anorganische Überzugsmasse sind völlig ausreichend. Das Kunstharz wird beim Aufheizen der Reaktionsöfen mit Heißluft völlig herausgebrannt. Die dadurch bedingte Lockerung des Strukturgefüges geht nach einiger Zeit von selbst zurück und hat keine Nachteile für die Lebensdauer der Katalysatoren zur Folge.

Das Aufbringen der Überzüge auf die Trägerkörper kann mit allen dafür üblichen Vorrichtungen erfolgen. Man kann z. B. eine wäßrige Suspension der Bestandteile auf die in einer Dragiertrommel bewegten und erhitzten Trägerkörper so aufsprühen, daß das Wasser sofort beim Auftreffen verdampft. Besonders einfach läßt sich die Beschichtung mit Wirbelbeschichtern durchführen, wie sie z. B. in der DE-PS 12 80 756 angegeben sind. Bei Suspensionen ohne organische Bindemittel sind Beschichtungstemperaturen über 150° von Vorteil. Bei Zusatz von Kunstharzdispersionen müssen Filmbildung und Filmeigenschaften berücksichtigt werden. Brauchbare Temperaturen liegen etwa im Bereich von 70–130° (eine genaue Messung ist schwierig).

Die Katalysatoren sind besonders für die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid geeignet. Es können die üblichen Reaktionsöfen und -bedingungen verwendet werden. Die günstige Salzbadtemperatur liegt je nach BET-Oberfläche und Belastung zwischen 350 und 410°. Da die Oberfläche während des Betriebs abnimmt, verschieben sich diese Temperaturen mit der Zeit etwas nach oben. Als normale Belastung können etwa 4 Normalkubikmeter Luft und 168 g o-Xylol pro Rohr (3 m lang, 25 mm Innendurchmesser) und Stunde angesehen werden. Änderungen im Bereich von 2–5 Normalkubikmeter und 100 bis 180 g o-Xylol lassen sich ohne Beeinträchtigung von Ausbeute und Produktqualität durchführen. Der an sich bekannte Zusatz von Schwefel zum o-Xylol oder von Schwefeldioxid zum Reaktionsgas ist nicht unbedingt erforderlich, bringt aber um 1 bis 2% höhere Ausbeuten. Übliche Mengen sind z. B. 0,05–0,3% Schwefel im o-Xylol oder die entsprechende Menge Schwefeldioxid zum Reaktionsgas.

Die Ausbeuteangaben in den Beispielen wurden durch Messung des Volumens des verbrauchten o-Xylols und Wägung des abgeschiedenen Phthalsäureanhydrids bestimmt. Die %-Angaben bedeuten kg abgeschiedenes Phthalsäureanhydrid pro 100 kg verbrauchtes Roh-o-Xylol.

#### Beispiel 1

##### A. Herstellung des Katalysators

Zur Beschichtung der 8-mm-Trägerkugeln aus porenarmen Magnesiumsilikat wird eine wäßrige Suspension von Vanadiumpentoxid, Anatas (7–11 m<sup>2</sup>/g) und Titandioxid-Hydrat (> 100 m<sup>2</sup>/g) verwendet. Die Suspension enthält 450 g Oxide pro Liter Wasser und 55 g Copolymeres aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben in Form einer 50%igen wäßrigen Dispersion. Die 450 g Oxide setzen sich zusammen aus 90 g Vanadiumpentoxid, 180 g Anatas und 180 g Titandioxid-Hydrat, wobei sich die g-Angabe auf Titandioxid im Titandioxid-Hydrat bezieht.

Die Beschichtung erfolgt in einer Dragiertrommel bei 70–90°C. Nach abgeschlossener Beschichtung beträgt der Überzug auf den Trägerkugeln 45 g (9 g Vanadiumpentoxid, 18 g Anatas, 18 g Titandioxid-Hydrat) pro 1 Kugeln.

Zur Bestimmung der BET-Oberfläche wurden die Kugeln im Luftstrom mit einer Steigerung von 100° pro

Std. auf 400° aufgeheizt und dann 5 Std. auf dieser Temperatur gehalten. Der Überzug hat nach dieser Behandlung eine BET-Oberfläche von 72–79 m<sup>2</sup>/g.

Mit Korund-, Steinzeug- und Porzellankugeln wurde die angegebene Beschichtung ebenfalls durchgeführt. Die BET-Oberfläche lag in allen Fällen ebenfalls zwischen 72 und 79 m<sup>2</sup>/g.

B. Verwendung des Katalysators zur Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid

Die Wirksamkeit der Katalysatoren für die Oxidation von o-Xylois zu Phthalsäureanhydrid wurde in 200-Rohröfen, 10-Rohröfen und mit Einzel-Rohröfen durchgeführt. Die Rohre hatten dabei eine Länge von 3 m und einen Durchmesser von 25 mm. Die Rohre waren bis zu einer Höhe von 260 cm mit Katalysatoren, wie unter A. beschrieben, gefüllt. Dabei kamen verschiedene Herstellungschargen zum Einsatz.

Die Belastung der Öfen betrug 4 Normalkubikmeter Luft und 176 g o-Xylol pro Rohr und Std. Das eingesetzte o-Xylol hatte eine Reinheit von 96,7% und enthielt 0,1% Schwefel gelöst.

Die Anspringtemperatur betrug 300–340°C (Salzbadtemperatur). Bei einer Anfahrtemperatur von 360° betrug der Phthalidgehalt 0,02 Gew.-%. Die Ausbeute stieg in den ersten 3–4 Tagen auf 100% Phthalsäureanhydrid. Bei stetiger Fahrweise betrug die durchschnittliche Monatsausbeute 103–104% (bestimmt am 10-monatigen Dauertest).

Temperaturänderungen im Bereich von 365–385° beeinträchtigen die Ausbeute nicht nachhaltig.

Für 200-Rohröfen war die optimale Salzbadtemperatur 370°C.

C. Vergleichsversuche nach Anatas (7–11 m<sup>2</sup>/g)

Ein nur mit 36 g Anatas und 9 g Vanadiumpentoxid pro Liter Träger hergestellter, sonst gleicher Katalysator ergab bei 380°C über eine Woche nur Ausbeuten von 20 bis 30%. Bei 420°C wurden zwar nach 2 Wochen Ausbeuten von etwa 100% erreicht, das Produkt war jedoch mit einem Phthalidgehalt von über 1% zur Verarbeitung auf reines Phthalsäureanhydrid bei normalem Anlagebetrieb ungeeignet. Nur durch Erhöhen der Überzugsmenge auf das 1,5-fache, Verwendung von 6-mm-Trägerkugeln und Verminderung des Vanadiumpentoxidgehaltes auf 4,5 g pro Liter Träger konnte überhaupt ein brauchbares Anhydrid erhalten werden. Während der Anfahrperiode fiel jedoch auch mit derart abgeänderten Katalysatoren minderwertiges Produkt an. Ein Zusatz von Zirkonoxid oder Lithiumsalzen entsprechend der BE-PS 7 21 850 brachte keine merkliche Besserung.

### Beispiel 2

508 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> wurden unter Erwärmen und Zusatz von 18 ml 28%igem, wäßrigen Ammoniak in 13 l Wasser gelöst. In die auf 90° erwärmte Lösung wurden im Verlauf von 15 Min. 2,88 kg einer Titanylsulfatlösung (200 g TiO<sub>2</sub> und 800 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro Liter) eingerührt. Im Verlauf von weiteren 15 Min. wurden dann noch 1,4 l wäßrige Ammoniaklösung zugefügt bis die Mischung einen pH-Wert von 2 aufwies. Dabei schied sich ein hellgelb gefärbter Niederschlag ab. Nachdem noch 2 Std. bei 90° weitergerührt wurde, wurde der Niederschlag abgesaugt, mehrmals aufgeschlämmt, abzentrifugiert und getrocknet. Diese Mischfällung enthielt Vanadiumpentoxid und Titandioxid im Gewichtsverhältnis 1:1.

Mit Hilfe einer Suspension, die pro 155 g Copolymeres Vinylacetat-Vinyllaurat, 180 g Mischfällung, 225 g Anatas (7–11 m<sup>2</sup>/g) und 45 g Titandioxid-Hydrat (> 100 m<sup>2</sup>/g) enthielt, wurden analog Beispiel 1 Trägerkugeln beschichtet. Der Überzug bestand aus 16 g Mischfällung, 20 g Anatas, 4 g Titandioxid-Hydrat pro 1 Kugel. Die BET-Oberfläche betrug nach dem Tempern 18 m<sup>2</sup>/g. Debye-Scherrer-Diagramme des getemperten Überzugs waren mit denen des in Beispiel 1 beschriebenen Katalysators identisch. Der Katalysator wurde in einem Einrohrföfen entsprechend Beispiel 1 für 5 Wochen eingesetzt. Durchschnittsausbeute 104% bei 400°. Phthalidgehalt 0,08%.

### Beispiel 3

Katalysator analog Beispiel 1. Die Suspension enthielt pro 1 folgende Oxide: 136 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 157 g Anatas (7–11 m<sup>2</sup>/g) und 157 g TiO<sub>2</sub>-Hydrat. Dies ergab einen Katalysatorüberzug mit 13 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15 g Anatas, 15 g Titandioxid-Hydrat pro 1 Kugel.

Die BET-Oberfläche betrug 50 m<sup>2</sup>/g nach dem Tempern. Der Katalysator wurde in einem Einrohrföfen entsprechend Beispiel 1 bei 380° angefahren und brachte bereits am 2. Tag ein Produkt mit weniger als 0,02% Phthalid in einer Ausbeute von über 100%. Im Verlauf von 10 Tagen erreichte die Ausbeute 104%.

### Beispiel 4

Katalysatorherstellung analog Beispiel 1. Die Suspension enthielt pro 1: 90 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 90 g TiO<sub>2</sub>-Hydrat und 270 g Anatas (7–11 m<sup>2</sup>/g).

Der Überzug auf den Trägerkugeln bestand aus 8,7 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 26 g Anatas, 8,7 g Titandioxid-Hydrat pro 1. Die BET-Oberfläche betrug 30–35 m<sup>2</sup>/g nach dem Tempern.

Verschiedene Herstellungschargen des Katalysators wurden in einem 10-Rohrföfen und mehreren Einrohröfen eingesetzt. Bei einer Anfahrtemperatur von 360° wurde von Anfang an ein reines Produkt erzielt. Die Ausbeute erreichte nach 2 Tagen 100%. Ein Durchschnittsmuster aus 115 Chargen brachte über 3 Monate bei 390° eine Ausbeute von 106%. Um den Einfluß einer Verunreinigung mit Eisenoxid zu prüfen, wurde einer Charge feinerzrierter Rost aus einem technischen Ofen in einer Menge von 0,3% bezogen auf den Überzug zugesetzt. Im Durchschnitt von 3 Wochen bei 395° war die Ausbeute 105,3%. Der gleiche Rost wurde in gleicher Menge einem chemisch gleich zusammengesetzten Katalysator, der nur mit Anatas (34,7 g BET 7 bis 11 m<sup>2</sup>/g) hergestellt wurde, zugesetzt. Der Katalysator wurde dadurch völlig unbrauchbar: Bei 420° enthielt das abgeschiedene Anhydrid noch 14% Phthalid.

### Beispiel 5

Katalysatorbereitung analog Beispiel 1. Die Suspension enthielt pro 1: 90 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 288 g Anatas (7–11 m<sup>2</sup>/g) und 32 g TiO<sub>2</sub>-Hydrat. Der Überzug auf den Kugeln enthielt pro 1 8 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 25,6 g Anatas, 6,4 g Titandioxid-Hydrat. Die BET-Oberfläche betrug 22 m<sup>2</sup>/g.

Bei 390° wurde im Monatsdurchschnitt eine Ausbeute von 105,3% erreicht (Bedingungen analog Beispiel 1). Phthalidgehalt des abgeschiedenen Anhydrids: 0,06%.

21 06 796

7

Beispiel 6

Katalysatorbereitung analog Beispiel 1. Die Suspension enthielt pro l: 90 g  $V_2O_5$ , 140 g Anatas ( $7 - 11 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und 220 g  $TiO_2$ -Hydrat. Der Überzug auf den Trägerkugeln enthielt pro 1 Kugeln 9 g  $V_2O_5$ , 14 g

8

Anatas, 22 g Titandioxid-Hydrat. Die BET-Oberfläche war  $93 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Bei  $375^\circ$  wurde im Monatsdurchschnitt eine Ausbeute von 103,1 erreicht (Bedingungen des Beispiels 1). Phthalidgehalt des abgeschiedenen Anhydrids 0,03%.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**